

JP 2008-132415 A 2008.6.12

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-132415

(P2008-132415A)

(43) 公開日 平成20年6月12日(2008.6.12)

(51) Int. Cl.

B01D 71/40 (2006.01)

F1

B01D 71/40

テーマコード (参考)

4D006

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-319678 (P2006-319678)	(71) 出願人	304027279
(22) 出願日	平成18年11月28日 (2006.11.28)		国立大学法人 新潟大学
			新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地
		(74) 代理人	100080089
			弁理士 牛木 護
		(74) 代理人	100137800
			弁理士 吉田 正義
		(74) 代理人	100140394
			弁理士 松浦 康次
		(74) 代理人	100119312
			弁理士 清水 栄松

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 濾過膜及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 生分解性であって、 $1\mu\text{m}$ 程度の大きさの粒子を阻止でき、かつ耐熱性が高い、新規の濾過膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリブチレンサクシネートを溶媒に溶解して得たポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬して濾過膜を得た。好ましくは、溶媒はクロロホルムであり、非溶媒はメタノールである。ことを特徴とする。

【選択図】 なし

(2)

JP 2008-132415 A 2008.6.12

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリブチレンサクシネートを溶媒に溶解して得たポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬することで得られたことを特徴とする濾過膜。

## 【請求項 2】

前記溶媒はクロロホルムであり、前記非溶媒はメタノールであることを特徴とする請求項 1 記載の濾過膜。

## 【請求項 3】

ポリブチレンサクシネートを溶媒に溶解して得たポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬することを特徴とする濾過膜の製造方法。

## 【請求項 4】

前記溶媒はクロロホルムであり、前記非溶媒はメタノールであることを特徴とする請求項 3 記載の濾過膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、食品産業、医薬品産業、化粧品産業などにおいて微生物や微生物、植物、動物由来の破片を除去するために用いられる濾過膜及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、食品産業、医薬品産業、化粧品産業などの濾過工程においては、菌体や細胞の破片、高分子凝集物など、柔らかく圧縮性の高い粒子を除去、回収が必要であり、濾過助剤を用いる濾過、セラミック濾過膜を用いた濾過、及び合成高分子膜を用いた濾過が用いられている。

## 【0003】

しかし、濾過助剤を用いる濾過は、珪藻土などの濾過助剤を大量に用いるため、難分解性の濾過残渣が大量に発生する点が問題であった。また、セラミック濾過膜は高価であり、再生にアルカリなどの薬物を必要とする点が問題であった。そして、従来の合成高分子濾過膜は、焼却時の発熱量が大きく焼却炉を傷めるため、濾過膜の目詰まり後の廃棄法が問題であった。

## 【0004】

発明者は、すでにポリ乳酸、ポリカプロラクトン、及びこれらのポリマーブレンドなどの生分解性ポリエステル製濾過膜を開発している（非特許文献 1～3）。このような生分解性ポリエステル製濾過膜を用いれば、使用後の濾過膜を堆肥化装置を用いて分解処理することが可能になり、従来の合成高分子濾過膜を用いた場合に問題となっていた濾過膜の廃棄法に関する問題を解消することができる。

【非特許文献 1】 T.Tanaka, et al., J.Membr.Sci., 238, 65-73 (2004).

【非特許文献 2】 T.Tanaka, et al., J.Chem.Eng.Japan, 39, 144-153 (2006).

【非特許文献 3】 T.Tanaka, et al., Desalination, 193, 367-374 (2006).

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかし、ポリ乳酸製濾過膜は 1  $\mu$ m 程度の大きさの粒子を阻止できない点が問題であった。また、ポリカプロラクトンを含む濾過膜は、ポリカプロラクトンの融点が 60℃と低いため、耐熱性が低い点が問題であった。

## 【0006】

そこで、本発明は上記問題点に鑑み、生分解性であって、1  $\mu$ m 程度の大きさの粒子を阻止でき、かつ耐熱性が高い、新規の濾過膜及びその製造方法を提供することをその目的とする。

(3)

JP 2008-132415 A 2008.6.12

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

上記課題を達成するため種々検討した結果、融点が114℃と耐熱性が高い生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネートを材料として用い、その溶液を非溶媒に浸漬することによって、生分解性であって、1 $\mu$ m程度の大きさの粒子を阻止でき、かつ耐熱性の高い濾過膜が得られることを見出し、本発明を完成させた。

**【0008】**

すなわち、本発明の濾過膜は、ポリブチレンサクシネートを溶媒に溶解して得たポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬することで得られたことを特徴とする。

10

**【0009】**

また、前記溶媒はクロロホルムであり、前記非溶媒はメタノールであることを特徴とする。

**【0010】**

本発明の濾過膜の製造方法は、ポリブチレンサクシネートを溶媒に溶解して得たポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬することを特徴とする。

**【0011】**

また、前記溶媒はクロロホルムであり、前記非溶媒はメタノールであることを特徴とする。

20

**【発明の効果】****【0012】**

本発明によれば、生分解性であって、1 $\mu$ m程度の大きさの粒子を阻止でき、かつ耐熱性が高い、新規の濾過膜及びその製造方法を提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0013】**

本発明の濾過膜は、ポリブチレンサクシネートを溶媒に溶解して得たポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬することで得られたものである。以下、本発明の濾過膜の製造方法について説明する。

**【0014】**

はじめに、ポリブチレンサクシネートを溶媒に溶解する。溶媒としては、ポリブチレンサクシネートを溶解できるものであれば、特定のものに限定されないが、均一な微細孔を有する多孔質膜が得られることから、本発明においては特に、クロロホルムが好適に用いられる。また、溶液のポリブチレンサクシネートの濃度は、5～15%の範囲とするのが好ましい。5%未満であると十分な厚さ、強度を有する濾過膜が得られにくく、15%を超えるとポリブチレンサクシネートが溶解に長時間要するため、好ましくない。

30

**【0015】**

なお、溶解する際には、溶媒としてクロロホルムを用いる場合は、溶媒の沸点やポリブチレンサクシネートの溶解度を考慮すると、溶液が45～55℃になるように加熱するのが好ましい。また、溶解後においても、つぎの非溶媒への浸漬まで45～55℃に温度を保持するのが好ましい。非溶媒に浸漬する前のポリブチレンサクシネート溶液を45～55℃に保持することによって、非溶媒に浸漬したときに溶液が急速に冷却される。その結果、ポリブチレンサクシネートと溶媒が急速に二相に分離して微細な多孔質構造が形成され、濾過抵抗の小さい濾過膜が得られる。なお、ポリブチレンサクシネート溶液を45～55℃に保持した場合は、室温で調整した溶液を用いた場合と比較して、濾過抵抗は10分の1程度となる。

40

**【0016】**

つぎに、濾過膜を作製する。ガラス板などの平坦な基板上に、ポリブチレンサクシネート溶液を流し込み、均一な厚さの薄膜とする。その後、ポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を保持した基板を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬する。非溶媒としては

50

(4)

JP 2008-132415 A 2008.6.12

、ポリブチレンサクシネートを溶解せず、上記溶媒と高い親和性を有するものであれば、特定のものに限定されない。溶媒にクロロホルムを用いる場合は、非溶媒としては特に、メタノールが好適に用いられる。

【0017】

ポリブチレンサクシネート溶液の薄膜を、ポリブチレンサクシネートの非溶媒に浸漬することで、溶液が冷却されてポリブチレンサクシネートと溶媒が二相に分離して微細な多孔質構造が形成されるとともに、ポリブチレンサクシネートが固化する。そして、ポリブチレンサクシネート溶液に含まれる溶媒が非溶媒によって抽出、除去される。このようにして、均一な多孔質のポリブチレンサクシネートからなる濾過膜が形成される。

【0018】

さらに、溶媒を完全に抽出するために、作製した濾過膜を非溶媒中に保存するとともに、非溶媒を1～数回交換するのが好ましい。

【0019】

以上のようにして得られた本発明の濾過膜は、1  $\mu$ m程度の大きさの粒子を阻止することができる。また、生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネートを材料としているため、使用後に堆肥化装置による分解が可能である。したがって、本発明の濾過膜を用いることにより、濾過膜、濾過残渣を堆肥として有効利用することが可能となる。また、ポリブチレンサクシネートの融点は114℃であり、耐熱性にも優れる。

【0020】

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の思想を逸脱しない範囲で種々の変形実施が可能である。

【実施例1】

【0021】

本発明によるポリブチレンサクシネート製の濾過膜を作製し、その性能評価を行った。

【0022】

1 材料

ポリブチレンサクシネート (PBS, poly(1,4-butylene succinate)) は、昭和高分子製のビオノーレ#1001 (Lot No. NEC03B263) を用いた。この製品検査報告書の物性値は、メルトフローレイト (MFR, JIS K 7210) が1.4 g/10分 (規格値は1.0～2.9 g/10分) であった。

【0023】

ポリブチレンサクシネートの溶媒としてのクロロホルム、非溶媒としてのメタノールは、いずれも和光純薬製の特級を用いた。

【0024】

2 濾過膜の作製

はじめに、ポリブチレンサクシネートの最終濃度が10%になるように、100 mLの三角フラスコ中でポリブチレンサクシネート5 gをクロロホルム45 gに溶解した。より詳細には、ポリブチレンサクシネート、クロロホルム、回転子を三角フラスコへ入れ、ヘッドスペースを窒素ガスで置換し、アルミホイルで覆ったコルク栓にて蓋をした。さらに、密閉のためにコルク栓の側面にテフロン (登録商標) テープを巻きつけた。そして、この三角フラスコを50℃に設定したホットスターラー上に載置し、約1時間半攪拌してポリブチレンサクシネートをクロロホルムに溶解した。さらに、50℃の高温水槽にポリブチレンサクシネート溶液を入れた三角フラスコを入れて5分間以上保温した。

【0025】

つぎに、濾過膜を作製した。なお、膜の作製は室温を25℃に設定した室内で行った。76 mm×62 mmのガラス板に、幅8 mm×厚さ1 mmのテフロン (登録商標) のシートと両面テープを用いて枠を作製した。そして、50℃に保温したポリブチレンサクシネート溶液をガラス板の枠内に、少し多めに流し込んだ。余分なポリブチレンサクシネート溶液は、直線の縁をもつヘラを用いてすりきった。その後、ポリブチレンサクシネート溶液を流し込んだガラス板を、300 mLのメタノールを入れたステンレスバットに入れて

(5)

JP 2008-132415 A 2008.6.12

、クロロホルムの抽出を行うと、ポリブチレンサクシネートの膜が形成した。そして、30分後に、この膜を50mLのメタノールを入れた密閉可能なプラスチック容器（容器：ポリプロピレン；蓋：ポリエチレン）に移した。1～数時間後と1日後にメタノールを交換した。作製した濾過膜はメタノール中で保存した。

【0026】

### 3 濾過膜の性能評価

#### (1) 電子顕微鏡観察

作製した濾過膜を乾燥後、水分で湿らせて、液体窒素中で切断した。試料台に設置後、金－パラジウム－合金をスパッタ・コーティングした。走査型電子顕微鏡を用いて15kVの加速電圧で膜の表面と断面を観察した。その結果を図1に示す。膜厚さ400～500μmであって、均一な多孔質の濾過膜が得られた。

【0027】

#### (2) 膜濾過抵抗の測定

膜直径25mm用の濾過装置（有効濾過面積 $A = 4.1 \text{ cm}^2 = 4.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ）を用いて精製水の濾過実験を行った。濾過圧力 $\Delta P [\text{Pa}]$ は窒素ガスポンプを用いて10kPaに設定した。濾過圧力 $\Delta P [\text{Pa}]$ 、精製水の透過流量 $J [\text{m}^3/\text{s}]$ （＝濾液量 $[\text{m}^3]$ ／（時間 $[\text{s}]$ ×有効濾過面積 $[\text{m}^2]$ ）と、水の粘度 $\mu = 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （25℃）から、 $R_m = \Delta P / (\mu \cdot J)$ の式を用いて濾過膜の濾過抵抗 $R_m [1/\text{m}]$ を計算した。

【0028】

本発明の濾過膜の濾過抵抗は、表1に示すように、市販の濾過膜と同程度であった。

【0029】

【表1】

膜	濾過抵抗 $R_m [10^{10} 1/\text{m}]$
ポリブチレンサクシネート膜（PBS膜、本発明）	4.7±2.6
（参考）セルロースアセテート膜、C020膜 アドバンテック製、公称孔径0.2μm	3.0±0.2

【0030】

#### (3) 酵母懸濁液及び乳酸菌懸濁液の濾過実験

長径6.4μm×短径4.8μmの酵母を用いて濾過実験を行った。乾燥酵母（和光純薬製）を1kg/m<sup>3</sup>になるように精製水に懸濁したものを圧力10kPaにて濾過した。懸濁液と濾液の660nmの吸光度を測定して酵母の阻止率を評価した。

【0031】

また、直径0.7μm×長さ2.5μmの乳酸菌（*Lactobacillus plantarum* NBRC 15891<sup>T</sup>）を用いて濾過実験を行った。この乳酸菌をMRS培地で静置培養した培養液を精製水で10倍に希釈して乳酸菌懸濁液（0.2kg/m<sup>3</sup>に相当）とした。圧力10kPaにて濾過した。懸濁液と濾液の660nmの吸光度を測定して乳酸菌の阻止率を評価した。

【0032】

以上の濾過実験は、本発明の濾過膜と、その比較のために市販の公称孔径0.2μmのセルロースアセテート膜（C020膜）を用いてそれぞれ行った。

【0033】

表2に示すように、濾過前後の液の濁度から求めた酵母（6.4×4.8μm）及び乳酸菌（φ0.7×2.5μm）の見かけの阻止率は98%以上であった。乳酸菌懸濁液の濾液の濁度は市販の公称孔径0.2μmのセルロースアセテート膜と同程度であったことから、培養液中の着色性の溶解成分が原因と考えられた。

【0034】

(6)

JP 2008-132415 A 2008.6.12

【表 2】

膜	酵母懸濁液の濁度 ( $A_{660}$ ) [-]			乳酸菌懸濁液の濁度 ( $A_{660}$ ) [-]		
	濾過前	濾液	阻止率	濾過前	濾液	阻止率
PBS 膜	0.4608	0.0000	100%	0.7124	0.0127	98%
C020 膜	n. d.	n. d.	n. d.	0.7124	0.0088	99%

n. d.: 測定せず。

【図面の簡単な説明】

【0035】

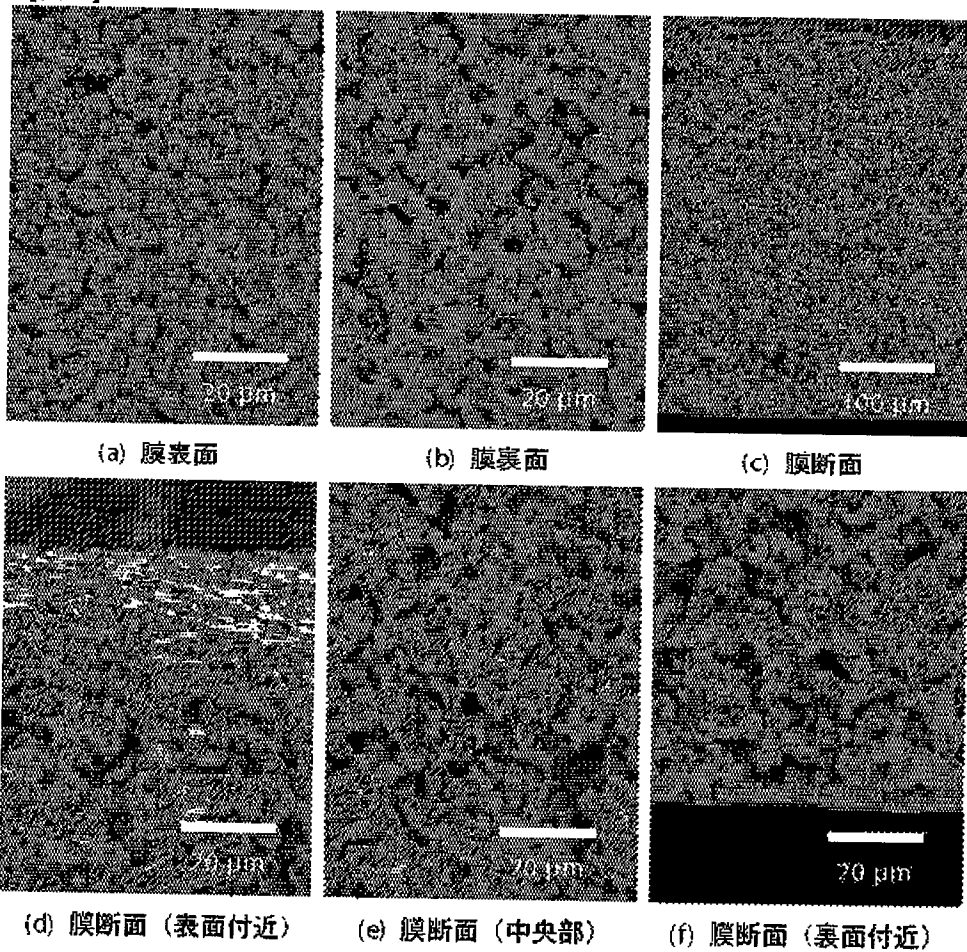
【図 1】 本発明の濾過膜の電子顕微鏡写真である。

10

(7)

JP 2008-132415 A 2008.6.12

【図 1】



(8)

JP 2008-132415 A 2008.6.12

---

フロントページの続き

(72)発明者 田中 孝明

新潟県新潟市五十嵐二の町 8 0 5 0 番地 国立大学法人新潟大学 大学院自然科学研究科内

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 MC35X NA05 NA10 NA17 PA01 PB12 PB24  
PB52 PC11 PC42